

フラストレートしたスピン系の基底状態

徳光昭夫

Ground states of Frustrated Spin Systems

Akio Tokumitsu

概要

反強磁性相互作用をする3スピン系と、対角線上に相互作用を持つ4スピン系について、数値計算によりその基底状態の性質を明らかにする。3スピン系のスピン同士の間の基底状態での角度は、古典的描像で言われているように互いにほぼ 120° である。基底状態はエネルギー E 、全スピンの大きさ S 、全スピンの z 成分が同一の二重縮退した状態であるが、カイラリティに相当する量を計算すると、区別できる。また、4スピン系の基底エネルギーの J_{23} 依存性 (J_{23} は対角上にある2スピンの反強磁性相互作用の強さ) 依存する。基底状態が J_{23} によりエネルギー準位の交差を起こすところで、スピンの z 成分の相関が急に変わる。

1. スピンの相互作用とスピンの並び

1-1. スピン

電子は、古典的には自転に対応する角運動量 \mathbf{s} を持つ。これをスピン角運動量, あるいは簡単にスピンと呼ぶ。その大きさ s は $\hbar/2$ (\hbar はプランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ を 2π で割ったもの) である。ただし量子力学によると, \mathbf{s}^2 は $(\hbar/2)^2$ ではなく $\hbar^2(1/2)(1/2+1)$ である。以下, $\hbar = 1$ とおく。また, 物理量を表す演算子と固有値を区別するために, 演算子には $\hat{}$ をつける。

スピンは角運動量の性質を持つので, スピン $\hat{\mathbf{s}}$ の成分 $(\hat{s}^x, \hat{s}^y, \hat{s}^z)$ の間の交換関係 $[A, B] \equiv AB - BA$ は

$$[\hat{s}^x, \hat{s}^y] = i\hat{s}^z, \quad [\hat{s}^y, \hat{s}^z] = i\hat{s}^x, \quad [\hat{s}^z, \hat{s}^x] = i\hat{s}^y, \quad (1)$$

となる。 i は虚数単位: $i = \sqrt{-1}$ である。交換関係が0でないことから, $\hat{\mathbf{s}}_x, \hat{\mathbf{s}}_y, \hat{\mathbf{s}}_z$ の同時固有状態は存在しない。ここでは \hat{s}_z の固有状態 $\{|0\rangle, |1\rangle\} = \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$ を1スピンの基底にとる。

スピンの付随して電子は磁気モーメント $\hat{\mathbf{m}} = -2\mu_B \hat{\mathbf{s}}$ を持つ。 μ_B はボーア磁子である。実験によると、外部磁場に対し、電子の磁気モーメントは磁場に平行か反平行かの2方向のみを向く。2方向のみを向くすなわち固有値が2つであることおよびスピンの交換関係は、スピンの i 成分を $\hat{s}^i = \frac{1}{2}\hat{\sigma}^i$ とおくことにより表現できる。ここで $\hat{\sigma}^i$ はパウリ行列

$$\hat{\sigma}^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

である。

1-2. スピン間の相互作用と格子の形状

結晶の格子点上の原子に、スピンの自由度をもった電子があるとする。ある格子点 i 上の電子は、近隣の格子点 j の電子と相互作用をする。その相互作用はお互いのスピンの向きによるので、 $-2J_{ij}\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j$ という式でモデル化される。 $\hat{\mathbf{s}}_i$ と $\hat{\mathbf{s}}_j$ はそれぞれ格子点 i, j 上の電子のスピンの、 J_{ij} はその相互作用の強さである。 $J_{ij} > 0$ なら、スピンはお互いに同じ向きを向いたほうがエネルギーが下がる。これを強磁性相互作用という。それに対し、 $J_{ij} < 0$ ならお互い反対を向いたほうがエネルギーが下がる。これを反強磁性相互作用という。

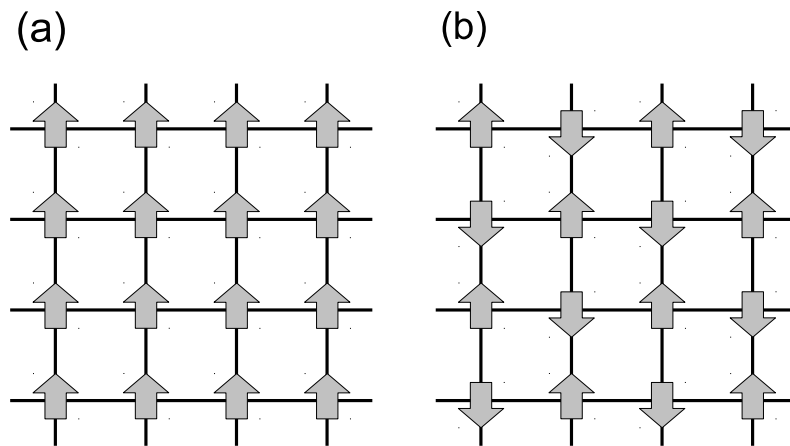


図1 正方格子上のスピンの基底状態：(a) 強磁性，(b) 反強磁性

系全体の挙動を決めるハミルトニアンは、すべての格子点について相互作用の和を

とった

$$\hat{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j \quad (3)$$

で表される。 $\langle i, j \rangle$ は相互作用するスピンの組である。ここでは、 i 番目のスピン \hat{s}_i (以下簡単のため、スピン i と呼ぶ) が $(\hat{s}_i^x, \hat{s}_i^y, \hat{s}_i^z)$ の3成分を持つハイゼンベルクモデルを取り扱う。

格子を組んだスピンの基底状態は、相互作用が強磁性の場合は自明で、すべて同じ向きを向いた状態である (図 1(a))。ところが、反強磁性相互作用の場合は自明ではなく、格子の形状に依存する。たとえば正方格子の場合であれば、最隣接のスピンの反対を向いた状態が最低エネルギーの状態になる (図 1(b))。ところが、図 2 のような三角形に並び互いに相互作用をする3スピンの場合は、スピン1とスピン2が互いに反対を向くと、スピン3はどちらを向いたらエネルギーが下がるのか、自明ではない [1]。

また、反強磁性相互作用をする正方格子でも、図 3 のように最隣接スピン同士の相互作用の他に次隣接スピン間に反強磁性相互作用があると、一種の三角構造が現れるため、どのようなスピン配置が基底エネルギーを与えるか自明でない。このような系が直線上につなれた系をダイヤモンド鎖という^{*1}。理論が先行してその性質が調べられていたが [2], その後、アズライトなどの物質でその存在が確かめられている [3]。この他にも、カゴメ格子と呼ばれる構造でも基底状態が自明でない状況が発生する。

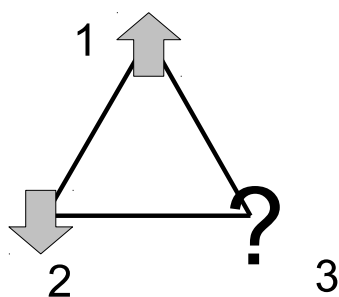


図 2 三角形に並んだスピンの相互作用

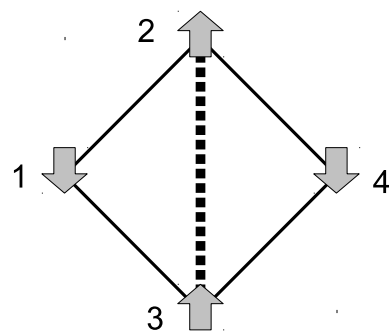


図 3 対角線上に相互作用を持つ4スピン系

このように、格子の形状と反強磁性相互作用の競合により基底状態が自明でない系をフラストレートした系、あるいはフラストレーション系と呼ぶ。ここでは、互いに相互作用

^{*1} 単位となる四角い形状をトランプのダイヤモンドと見立てている。物質としてのダイヤモンドとは無関係である。

表1 互いに相互作用をする3スピンの固有状態とその固有値； $C^z = \left\langle \sum_{\langle i,j \rangle} (\hat{\mathbf{s}}_i \times \hat{\mathbf{s}}_j)^z \right\rangle$

| No. | E | S^2 | S^z | $C^z/\sqrt{S^2}$ |
|-----|------|-------|-------|------------------|
| 1 | -1.5 | 0.75 | -0.5 | -1 |
| 2 | -1.5 | 0.75 | -0.5 | 1 |
| 3 | -1.5 | 0.75 | 0.5 | 1 |
| 4 | -1.5 | 0.75 | 0.5 | -1 |
| 5 | 1.5 | 3.75 | -0.5 | 0 |
| 6 | 1.5 | 3.75 | 0.5 | 0 |
| 7 | 1.5 | 3.75 | -1.5 | 0 |
| 8 | 1.5 | 3.75 | 1.5 | 0 |

をする3スピンの基底状態と、図3の4スピンの系において、スピン2と3の相互作用を変化させると基底状態がどのように変化していくかを計算した結果を報告する。

2. 3スピン系

3つのスピンの互いに相互作用する系を考える。式(3)で J_{ij} はすべて同じ大きさで負とする。以下、 $|J_{ij}|$ をエネルギーの単位に取る。このハミルトニアンを対角化して得られた結果を表1に示す。No.は固有ベクトルの番号である。

ハミルトニアンの固有値 E は ± 1.5 である。その固有状態は同時に、 $\hat{S}^2 = (\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2 + \hat{\mathbf{s}}_3)^2$ の固有状態でもあり、 $E = -1.5$ の場合の \hat{S}^2 の固有値は $(1/2)(1/2 + 1) = 0.75$ 、 $E = 1.5$ の場合は $(3/2)(3/2 + 1) = 3.75$ となる。また、その状態は $\hat{S}^z = \hat{s}_1^z + \hat{s}_2^z + \hat{s}_3^z$ の固有値でもある。 $E = -1.5$ の基底状態では $S^z = \pm 0.5$ 、 $E = 1.5$ の場合は $S^z = 1.5, 0.5, -0.5, -1.5$ である。後者は、 $S = 3/2$ の状態がとりうる S^z の値をすべて示している。一方、 $E = -1.5$ の基底状態では $S = 1/2$ に対し $S^z = \pm 1/2$ をとりうるのであるが、2通りの状態が存在し、縮退していることを示している。

基底状態における各スピンの間の角度 θ の平均は、各スピンの内積 $\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j = s_i s_j \cos \theta$ をスピンの大きさ $s_i s_j = (1/2)(1/2 + 1)$ で除した平均値で見積もることができる。つまり $\frac{1}{3} \sum_{\langle i,j \rangle} \langle \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \rangle / 0.75$ であるが、これはエネルギー $\langle \hat{H} \rangle = \left\langle 2 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \right\rangle$ と定数

倍しか異ならない。したがって、

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{-1.5}{2 \cdot 3 \cdot 0.75} \right) = 109.5^\circ \quad (4)$$

である。 $S^z = \pm 1/2$ なので、スピンの平面上に並んだ場合の 120° とはならないが、近い値である。

先に注意したように、基底状態は二重に縮退している。これを何らかの数で区別できないかと考える。図 4 のように隣同士が 120° を向いていたとしても、三角形の中心に対し反時計回りに各スピンを見たときに、スピンの回転する方向は 2 通りあることが分かる。図 4 の (a) ではスピンも反時計回り、一方 (b) では時計回りに回る。このようなスピン配向のトポロジカルな性質を区別する量として、 $X-Y$ モデル（スピンの z 成分がないモデル）ではカイラリティという量が用いられることがある。ここでは似た量として、スピン同士の外積： $\hat{s}_i \times \hat{s}_j$ の z 成分の平均値を見ることにする。 $\hat{s}_i \times \hat{s}_j$ は、図 4 のような古典的な描像では、(a) の場合に紙面に対し手前を向き、(b) の場合に奥を向くベクトルである。 $C^z \equiv \left\langle \sum_{\langle i,j \rangle} (\hat{s}_i \times \hat{s}_j)^z \right\rangle$ を $S = \sqrt{0.75}$ で割った値は表 1 にあるとおりである。縮退のない $E = 1.5$ の状態では、この量は 0 となる。基底状態は、 C^z の符号によって分類できることが分かる。

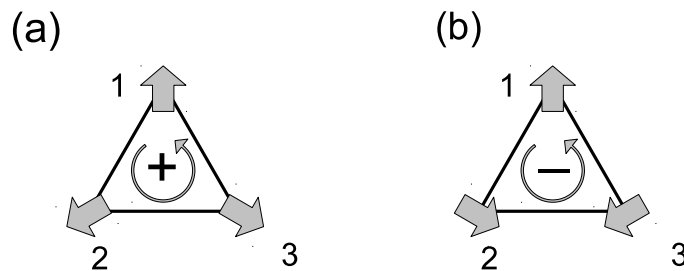


図 4 スピンの配向による区別：矢印に沿ってスピンの回転を見ると (a) 反時計回り，(b) 時計回り

3. 4 スピン系

ハミルトニアン (3) を 4 スピン系（図 3）に適応する。スピン 2 と 3 の相互作用 J_{23} 以外の相互作用 J_{ij} をすべて同一で負とし、 $|J_{ij}|$ をエネルギーの単位とする。そして、 J_{23} を 0 から $-3|J_{ij}|$ まで変化させて基底状態を調べる。 $J_{23} = 0$ では、完全反強磁性状態が基底状態である。系の状態空間の次元は $2^4 = 16$ 、 S^z の値は $2, 1, 0, -1, -2$ を取りうる

が，使用したライブラリの制限で $S^z = 1, 0$ の場合のみを計算する。 $S^z = -1$ の状態はスピンをすべてひっくり返せば $S^z = 1$ の状態と同一であるので， $S^z = 1$ の計算結果と同じになる。また $S^z = \pm 2$ の強磁性的な状態が基底状態でないことは明らかであり，基底状態を調べる上では除外しても構わない。エネルギーは基底状態から4つめまでの計算である。

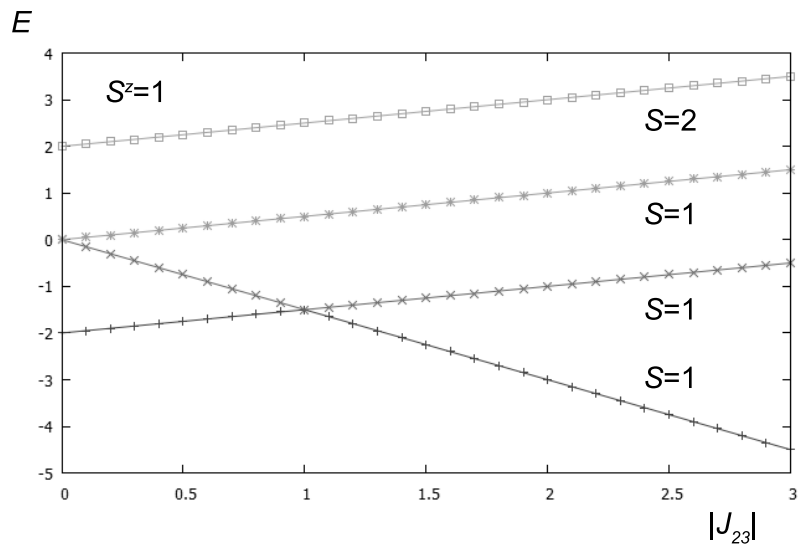


図5 $S^z = 1$ の場合のエネルギーの J_{23} 依存性

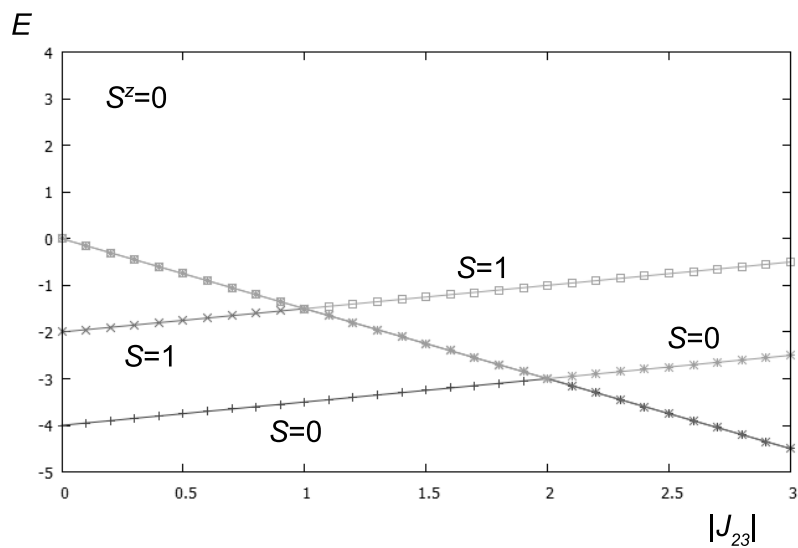
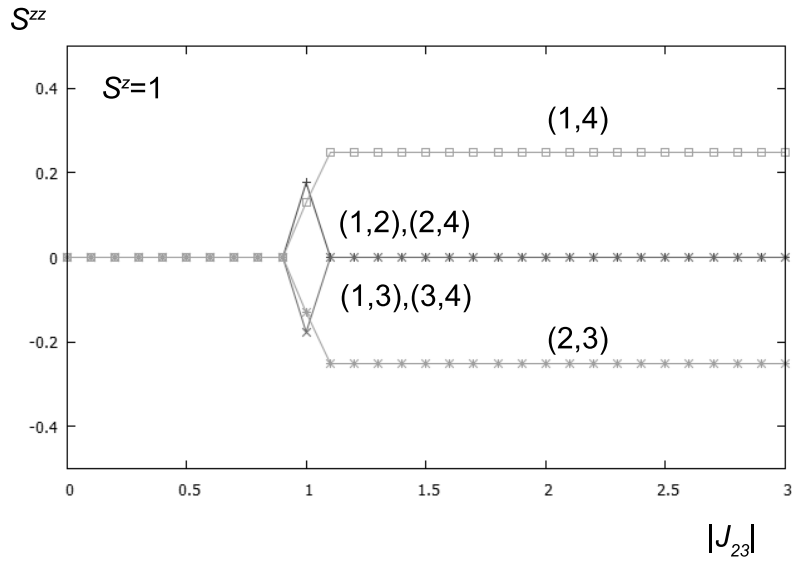
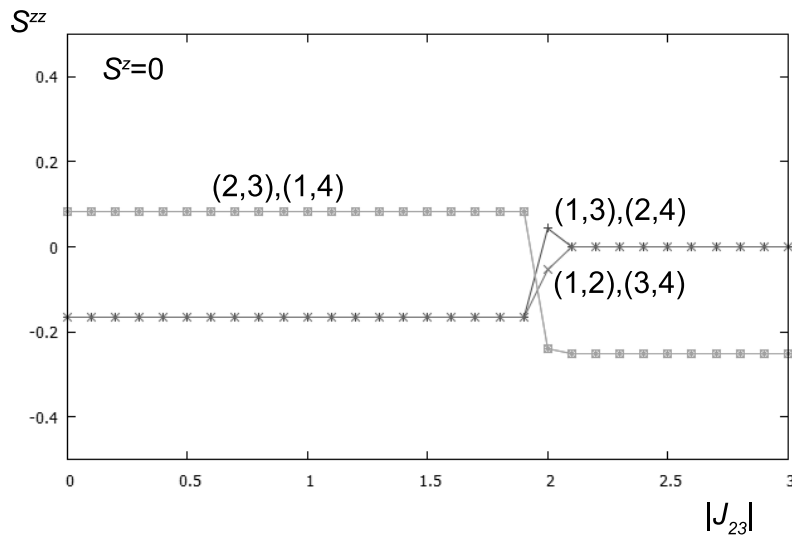


図6 $S^z = 0$ の場合のエネルギーの J_{23} 依存性

図7 $S^z = 1$ の場合のスピンの z 成分の相関係数図8 $S^z = 0$ の場合のスピンの z 成分の相関係数

エネルギーの J_{23} 依存性を図 5,6 に示す。 $S^z = 1$ の場合 (図 5), エネルギーの低い方から 3 つは $S = 1$, 最もエネルギーの高い状態は $S = 2$ である。 $|J_{23}| = 1$ 付近でエネルギー準位の交差がおきている。 $S^z = 0$ の場合は (図 6), $0 \leq |J_{23}| \lesssim 1$ では低い方から 3 番めと 4 番目の状態がエネルギーについて縮退している。同様に, $1 \lesssim |J_{23}| \lesssim 2$ では, 2 番めと 3 番めが, $|J_{23}| \gtrsim 2$ では基底状態が縮退している。図に示すように, 縮退していない状態は \hat{S}^2 の固有状態であるが, 縮退している場合は一般に, $S = 0, 1$ の状態が混

成する。

基底状態におけるスピン (i, j) の相関の z 成分の平均値 $\langle S_i^z S_j^z \rangle$ の, J_{23} 依存性を図 7,8 に示す。図の (i, j) はスピン i とスピン j の相関係数を表す。 $S^z = 1$ (図 7) では, 基底エネルギー準位の交差 $|J_{23}| \simeq 1$ の付近で, 相関が大きく変化していることが分かる。 J_{23} が小さい時は相関がなく, 隣接するスピンの z 成分は独立である。 $|J_{23}| \simeq 1$ 付近でスピン 2 とスピン 3 が逆向きを向き, スピン 1 とスピン 4 は同じ向きを向く。これにより, $S^z = 1$ が保たれている。スピン 1, 4 とスピン 2, 3 との相関はないので, スピン 1 と 4 の合成スピン (大きさ 1) は自由なスピンとして振舞っている。 $S^z = 0$ (図 8) は $S^z = 1$ の場合と全く異なる。 J_{23} が小さいうちは, J_{23} 以外の反強磁性相互作用により, ダイヤモンド格子の対角線上格子点 $(1, 4), (2, 3)$ のスピンは同じ向きを, 隣接する格子点のスピン $(1, 2), (1, 3), (2, 4), (3, 4)$ は反対向きを向いている。しかし基底状態が $S = 0$ の固有状態から $S = 0, 1$ の縮重した状態に移り変わると同時に, J_{23} の効果で $(2, 3)$ は反対向きを向く。この時, $(1, 4)$ も反対を向いている。ただし $(2, 3)$ と $(1, 4)$ はそれぞれ独立であるため, その他の相関係数は 0 となっていることが分かる。

$S = 0, 1$ のいずれの場合でも, J_{23} の値により基底状態の性質が変わるところで, スピン相関が急に変化することが分かる。一種の相転移と言える。

4. まとめ

反強磁性相互作用をする互いに相互作用をする 3 スピン系とダイヤモンド格子の基底状態について調べた。

3 スピン系では, 古典的描像である 120° 構造に近いスピン配列であることが確認された。また, 基底状態はエネルギー, スピンの大きさ, スピンの z について縮退しているが, スピン同士の外積の z 成分の符号により区別できることを示した。

ダイヤモンド格子では, 基底状態の質的变化をもたらす相互作用 J_{23} の臨界値が存在することを示した。その値を境に, スピンの z 成分の相関が大きく変化した。スピン 2 と 3 の反強磁性的相関が急激に増加し, スピン 1 と 4 の相関は $S^z = 1$ の場合は強磁性的, $S^z = 0$ の場合は反強磁性的になり, そのほかの相関は 0 となる。

5. 謝辞

3 スピン系の状態の解釈について議論していただいた高野健一氏に感謝する。数値計算の一部には、西森秀稔氏が作成した TITPACK ver.2 を使用した。

参考文献

- [1] 三角形状にならび互いに反強磁性相互作用をするスピンの基底状態の新規性（スピン液体状態）は Anderson によって指摘された：P.W.Anderson Mat.Res.Bull. **8**(1973) 153.
- [2] K.Takano, K.Kubo and H.Sakamoto, J.Phys. Condens.Matter **8**(1996) 6405;
K.Takano, H.Suzuki and K.Hida, Phys.Rev.B**80**(2009), 104410.
- [3] H.Kikuchi *et al.*, Phys.Rev.Lett **94**(2005) 227201; 菊池他, 日本物理学会誌 **61**(2006) 172; W.Fujita *et al.*, CrystEngComm **18**(2016), 8614.